

DERWENT-ACC-NO: 1977-81677Y

DERWENT-WEEK: 197746

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Modified polyphenylene oxide prepn. - by reacting a polyphenoxy cpd. with a polyisocyanate cpd. in the presence of a tert. amine catalyst

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI GAS CHEM IND CO LTD[MITN]

PRIORITY-DATA: 1974JP-0030875 (March 20, 1974)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 50129698 A	October 14, 1975	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C08G000/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 50129698A

BASIC-ABSTRACT:

Thermoplastic modified polyphenylene oxide having improved properties was prepd. by reacting (I) with a polyisocyanate cpd. in the presence of a tertiary amine catalyst. In the formula (I), R, R1, R2 and R3 are halogens or alkyl, haloalkyl, alkoxy or haloalkoxy gps. and 1-3 of these residues can be H or gps. whose alpha carbon atom is a tert. C and R4 is H or halogen and n is an integer is not >100. (I) has no value because of its poor practical properties. Extending the polymer chain by means of this invention, polymers having excellent mechanical, electrical and moulding properties as well as excellent resistance to heat oxidation were obt'd.

TITLE-TERMS: MODIFIED POLYPHENYLENE OXIDE PREPARATION REACT
COMPOUND COMPOUND
PRESENCE TERT AMINE CATALYST

DERWENT-CLASS: A25

CPI-CODES: A05-G03; A08-D03;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 010 02& 062 150 209 213 214 216 219 240 247 331 333 344 346
398 506 512 541 551 575 583 589



特 許 願 ()

昭和 49 年 3 月 20 日

特許庁長官 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

改質ポリフェニレンオキシドの製造法

2. 発明者

住所 千葉県柏市今谷上町 7 の 4 2
氏名 米 光 英 一 (外 2 名)

3. 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内 2 の 5 の 2
氏名 三菱瓦斯化学株式会社
(名称) 代表者 有 澤 忠 一

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町 24 番地 双葉ビル
氏名 弁理士 (8404) 小 林 正 雄
〒108 電話 (591) 0 9 1 4 番

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書
(2) 一 覧 表
(3) 願 書 本
(4) 費 任 状

⑨ 日本国特許庁
公開特許公報

⑪特開昭 50-129698

⑬公開日 昭 50. (1975) 10. 14

⑭特願昭 49-30875

⑮出願日 昭 49. (1974) 3. 20

審査請求 有 (全 7 頁)

庁内整理番号

7442 45

7160 45

7160 45

⑫日本分類

26(5)H41

26(5)H02

26(5)G112.2

⑬ Int. Cl²

C08G 65/48//

C08G 65/44

C08G 18/48

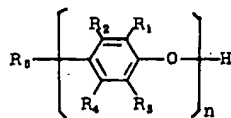
明 細 書

発明の名称

改質ポリフェニレンオキシドの製造法

特許請求の範囲

一般式



〔式中 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一でも異なつてもよくそれぞれハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基又はハロアルコキシ基を意味し、ただし R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうちの 1~3 個は水素原子又は α 炭素原子が 3 級炭素原子である基であつてもよく、 R_1 及び R_3 は共にハロゲン原子でないものとし、ハロアルキル基及びハロアルコキシ基の場合はハロゲン原子とフェニル核の間には少なくとも炭素原子が 2 個存在するものとし、 R_0 は水素原子又はハロゲン原子を意味し、 n は 100 以下の整数を示す〕で表わされるフェニレンオキシド重合物をアミン触媒の存在下に多イソシアネート化合物と反応させ、フェニレンオ

キシド重合物同志をウレタン結合を介して結合させることを特徴とする、分子鎖の延長された熱可塑性改質ポリフェニレンオキシドの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、低分子量フェニレンオキシド重合物を触媒の存在下にポリイソシアネート化合物と反応させ、フェニレンオキシド重合物同志をウレタン結合を介して結合させて高分子化することによる、熱可塑性改質ポリフェニレンオキシドの製法に関する。

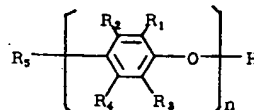
ポリフェニレンオキシドの製造法については特公昭 36-18692 号、同 39-29373 号公報その他に開示されている。ポリフェニレンオキシドは耐熱性、機械的性質及び電気的性質の優れた熱可塑性樹脂であるが、一般に熱酸化安定性及び成形加工性が悪いので、耐衝撃性ポリスチレンなどと混合し、熱酸化安定剤を加えて用いられている。ポリフェニレンオキシドを単独で又は上記のようなブレンド型の樹脂として成形材料に用いる場合に実用性のあるものは、その数平均分子量が一万以上のものである。

り、数平均分子量がこれより少ないと機械的、化学的、熱的及び電気的性質が著しく低下して実用に供しえない。米国特許第3306875号明細書においても重合度 n が100以上のポリフェニレンオキシド〔ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)オキシドの場合 $n=100$ は分子量12000に相当する〕が使用されている。従つて分子量一万以下の低重合度のポリフェニレンオキシドは現在まで工業的価値がないものと考えられている。重合度100以上のポリフェニレンオキシドを対応する置換フェノールの酸化重縮合によつて製造することは、原料の置換フェノールの純度がきわめて高いことが要求される。たとえば工業的に用いられているポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)オキシドは2,6-ジメチルフェノールの酸化重縮合によつて製造されるが、原料の純度は99重量%以上好ましくは99.9重量%以上が要求され、原料の精製は該重合体の製造に不可欠の要件となつている。

本発明者らは、精製を行なわない低純度のフ

エノール誘導体を原料として用いる場合に得られる重合度の低い低分子量フェニレンオキシド重合物の利用法ならびに改質法について種々研究した結果、低分子量フェニレンオキシド重合物を特定の触媒の存在下にポリイソシアネート化合物と反応させることにより、分子鎖中に2個以上のウレタン結合を有する高分子量の優れた性質を有する改質ポリフェニレンオキシドが製造できることを見出して本発明に到達した。

本発明は、一般式



〔式中 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一でも異なつていてもよくそれぞれハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基又はハロアルコキシ基を意味し、ただし R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうちの1〜3個は水素原子又は α 炭素原子が3級炭素原子である基であつてもよく、 R_1 及び R_2 は共にハロゲン原子でないものとし、ハロアルキル基及びハロアルコキシ基の場合はハロゲン原子とフェニル核の間に

は少なくとも炭素原子が2個存在するものとし、 R_5 は水素原子又はハロゲン原子を意味し、 n は100以下の整数を示す〕で表わされるフェニレンオキシド重合物をアミン触媒の存在下に多イソシアネート化合物と反応させ、フェニレンオキシド重合体同士をウレタン結合を介して結合させることを特徴とする、分子鎖の延長された熱可塑性改質ポリフェニレンオキシドの製造法である。

本発明に用いられる低分子量フェニレンオキシド重合物は、対応するフェノール誘導体から公知の種々の製造法により重合度を100以下に抑えることによつて製造される。低重合度で反応を停止させる手段としては、たとえば低純度の原料フェノール誘導体を用いるか、あるいは反応媒体にポリフェニレンオキシドの非溶媒を反応の初期又は途中に添加する方法、酸、アルカリ、キレート剤その他の反応停止剤を反応の初期又は途中に添加する方法などが用いられる。

低分子量フェニレンオキシド重合物としては、

たとえばポリ(2-メチル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-エチル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-フェニル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-メトキシ-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2,6-ジイソプロピル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2,6-ジエトキシ-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2,6-クロルフェニル-1,4-フェニレン)オキシドなどで重合度100以下(分子量約10000以下)のものが用いられる。これらの低分子量フェニレンオキシド重合物はそのまま用いてもよいが、末端基を完全にヒドロキシル化するためあらかじめ公知の方法で還元処理して用いることもできる。

本発明に用いられるポリイソシアネート化

物は分子中に2個以上のイソシアネート基を有するもので、たとえばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)、ビスフェニレンジイソシアネート、エチレンビス(4-フェニルイソシアネート)、2,2-ビス(4-イソシアノフェニル)プロパン、o-トリレンジイソシアネート、m-トリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、フェニレントリイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート化合物、ならびにシクロヘキシルジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート化合物などが用いられ、一般には芳香族ジイソシアネート化合物が望ましい。

フェニレンオキシド重合体とポリイソシアネート化合物との反応に際しては触媒の存在が必要であり、触媒を用いない場合は部分的にウレ

タン化反応が起こることがあつたとしても高分子化反応は全く起こらず、従つて低分子量フェニレンオキシド重合体同士を2個以上のウレタン結合を介して結合させて分子鎖を延長させることは不可能である。

本発明に用いられる触媒としてはオ三級アミンが特に有効であり、オ一級アミン又はオ二級アミンは触媒としての効果を期待できない。オ三級アミンとしては、たとえばトリエチルアミン、エチルジプロピルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソプロピルアミン、ピリジン、 α -ピコリン、キノリン、N,N-ジメチルアニリン等があげられる。触媒の使用量は特に制限はないが、ポリイソシアネート化合物に対して2倍モル以上が好ましい。

ポリイソシアネート化合物の使用量は、低分子量フェニレンオキシド重合体の末端水酸基に対応する量のイソシアネート基が存在する量で用いればよいわけであるが、厳密には低分子量フェニレンオキシド重合体の数平均分子量から末端水酸基を定量してから定めることが好まし

く、低分子量フェニレンオキシド重合体に対応する量の0.25~1.5倍量、好ましくは0.5~1.0倍量のポリイソシアネート化合物が用いられる。これ以上の量のポリイソシアネート化合物の使用は好ましくない。特に大過剰のポリイソシアネート化合物を使用すると、低分子量フェニレンオキシド重合体の末端水酸基がそれぞれ別個のポリイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応し、末端水酸基を単にウレタン化するに過ぎず、分子鎖中に2個以上のウレタン結合を有し、加工性ならびに諸物性に優れ、かつ白色度の高い高分子量の改質ポリフェニレンオキシドを製造することができない。またアミン触媒の存在下に大過剰のポリイソシアネート化合物を添加して反応を行うと、ポリイソシアネート化合物同志の反応によりイソシアヌル環が形成され、生成する重合体は三次元化し、加工性の優れた線状の改質ポリフェニレンオキシドを得ることができない。

本発明方法を実施するに際しては、低分子量フェニレンオキシド重合体を不活性溶媒中に溶

解して反応を行なうことが好ましい。反応溶媒としては、たとえば芳香族炭化水素、鎖状及び環状の脂肪族炭化水素、ならびにこれらの誘導体たとえばニトロ化合物、ハロゲン化物、エーテル、ケトン等が用いられる。個々にはたとえばヘプタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メジチレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ジクロルトルエン、ニトロベンゼン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等があげられ、これらは単独で又は混合物として用いられる。

反応温度及び反応時間は用いられる低分子量フェニレンオキシド重合体、ポリイソシアネート化合物及び場合により反応溶媒の種類によつて適宜選択され、反応温度は30~200℃で、通常は6~10時間程度で反応は終了する、特に60~120℃が好ましい。また反応は一般に常圧で行なわれるが、低沸点の溶媒及び触媒を用いる場合には加圧下に反応を行なうこともできる。

本発明方法によれば、実用価値のない低重合度のフェニレンオキシド重合体から、1分子鎖

中に2個以上のウレタン結合を有する実用価値の高い線状の高分子量の改質ポリフェニレンオキシドを製造することができる。本方法により製造される高分子量の改質ポリフェニレンオキシドは白色度が高く、優れた分子量分布を有し、機械的及び電気的性質ならびに加工性に優れ、実質的に末端水酸基が存在しないため熱酸化安定性も良好である。

下記実施例及び比較例中の固有粘度は、クロロホルム中25℃で測定した値である。

実施例1

2,6-キシレノールをn-ブチルアミンの存在下で沃化オー銅を触媒として酸化して得られた2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド重合体(固有粘度0.38 dl/g、数平均分子量9500)50gをトルエン600mlに溶解し、この溶液に2,4-トリイレンジイソシアネート0.65g(フェニレンオキシド重合体の末端水酸基対ジイソシアネートのモル比1:0.57)及びトリエチルアミン3gを加え、60℃で6時間反応させた。反応終了後冷却し、メタノー

ールを加え、生成した沈殿を分別し、メタノールで洗浄したのち80℃で10時間乾燥すると、白色重合体49.8g(収率99.5%)が得られた。

この重合体の固有粘度は0.64 dl/g、数平均分子量は16000であり、原料ポリマーと比較して明らかに分子量の大巾な増加が認められた。またこの重合体は1735 cm⁻¹及び1530 cm⁻¹にそれぞれカルボニル基及びNH-結合による吸収を示した。

比較例1～3

実施例1と同様に操作し、ただし触媒を用いない場合、触媒としてn-ブチルアミン(一級アミン)及びジ-n-ブチルアミン(二級アミン)を用いた場合について実験した。その結果を実施例1の結果と合わせて表1表に示す。

表 1

	触媒 (3g)	原料の固有 粘度 (dl/g)	生成重合体 の固有粘度 (dl/g)
実施例1	トリエチルアミン	0.38	0.64
比較例1	無添加	"	0.385
" 2	n-ブチルアミン	"	0.38
" 3	ジ-n-ブチルア ミン	"	0.37

表1表の結果から明らかなように、触媒を用いない場合ならびに一級アミン及び二級アミンを用いた場合は、いずれも分子量の増加が認められなかった。

実施例2～6

実施例1と同様に操作し、ただしそれぞれ異なる固有粘度を有する低分子量の2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド重合体を用い、2,4-トリイレンジイソシアネートの使用量を変化させて実験した。その結果を表2表に示す。

表 2

実施例	2,4-トリ イレン ジイソ シアネ ート (g)	低分子量重合体		生成重合体	
		固有粘度 (dl/g)	数平均 分子量	固有粘度 (dl/g)	数平均 分子量
2	1.39	0.20	4600	0.28	7000
3	0.75	0.27	7900	0.39	11600
4	0.82	0.27	7900	0.39	11800
5	0.70	0.41	9600	0.68	16900
6	0.49	0.47	13400	0.73	18400

実施例7

固有粘度0.40 dl/gのポリフェニレンオキシド50gをモノクロルベンゼン400mlとオーゾクロルベンゼン100mlの混合溶媒に溶解し、この溶液にヘキサメチレンジイソシアネート0.61g及びトリエチルアミン3gを加え、攪拌下に加熱還流して5時間反応させた。冷却後メタノールを加えて生成した沈殿を分別し、メタノールで洗浄したのち80℃で10時間乾燥すると、固有粘度0.555 dl

／gの重合体を得られた。

実施例 8

溶媒としてトルエンを用い、~~無溶媒としてトル~~
~~エチルアミンをgを用いる~~以外は実施例7と同
様に操作すると、固有粘度 0.46 dl/gの重合
体を得られた。

実施例 9

シクロヘキシル-1,4-ジメチレンジイソシ
アネート 0.70 gを用いる以外は実施例8と同
様に操作すると、固有粘度 0.58 dl/gの重合
体を得られた。

実施例 10～11

実施例1と同様に操作し、ただしトリエチル
アミンの使用量を表4表に示す量に変化させた。
その結果を、実施例1の結果と合わせて表3表
に示す。表中のモル比は、トリエチルアミン対
2,4-トリイレンジイソシアネートのモル比で
ある。

固有粘度 0.56 dl/gの一般のポリフェニレ
ンオキシドを用い、上記と同様に製造され
たフィルムの引張り強度は 671 kg/cm²であつ
た。

表 3

実施例	トリエチル アミン使用 量 (g)	モル比	原料の固 有粘 度 (dl/g)	生成重合体 の固有粘度 (dl/g)
1	3	9	0.38	0.64
10	0.38	1	"	0.395
11	0.76	2	"	0.595

参考例

低分子量フェニレンオキシド重合物（固有粘
度 0.36 dl/g、溶媒からのキャストイング
法により製造されるフィルムの引張り強度 42
0 kg/cm²）を本発明方法により 2,4-トリイレ
ンジイソシアネートと反応させて製造された固
有粘度 0.56 dl/gの改質ポリフェニレンオ
キシドを用い、クロロホルム溶媒からのキャス
ティング法によりフィルムを製造した。このフ
ィルムを長さ 50 mm、幅 5 mm、厚さ 0.25 mmの
短冊形試験片となし、島津製作所製のオートグ
ラフを用いて測定したフィルムの引張り強度は
675 kg/cm²であつた。

6.前記以外の発明者

オオノヤ シオオアザサシオウギリヨケベン
住所 埼玉県大宮市大字指扇領別所 382の155
氏名 スギ オ アキ トシ
杉 尾 彰 俊

カシカ タシタリ
住所 東京都葛飾区白鳥 3の6の2
氏名 カワ キ タカ オ
川 木 隆 雄

出願人 三菱瓦斯化学株式会社

代理人 弁理士 小林 正 雄

昭和50年6月16日

明細書中下記の訂正を行なう。

特許庁長官 斎藤英雄殿

1. 事件の表示
特願昭49-30875号
2. 発明の名称
改質ポリフェニレンオキシドの製造法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

住 所

氏 名
(名 称) ミツビシガセキカガク
三菱瓦斯化学株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都港区芝西久保根川町24番地 双葉ビル

氏 名 弁理士(6404) 小林 正 雄

電話(03)0914番

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明 細 書

8. 補正の内容

別紙訂正書のとおり

1. オ3頁12行の『製造することは』を『製造すること』に改める。

2. オ4頁下から3行の『R₁及びR₂は共に……ないものとし、』を下記のとおり改める。
『R₁及びR₃が共にハロゲン原子であることは
ないものとし、』

3. オ5頁4行の『アミン触媒』を『オ三級アミン触媒』に改める。

4. オ10頁5行の『ケトン』の後に『、ニトリル』を加入する。

5. オ10頁9行の『テトラヒドロフラン、』の後に『ジエチルケトン、』を加入する。

6. オ12頁下から5行の『ただし』の後に『ウレタン化に際し』を加入する。

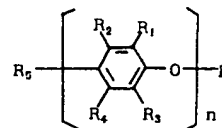
7. オ15頁下から5行の『オ4表』を『オ3表』

に改める。

『特許請求の範囲

一般式

8. オ1頁4行ないしオ2頁3行(特許請求の範囲
-
- の全文)を別紙のとおり改める。



〔式中R₁、R₂、R₃及びR₄は同一でも異なつてもよくそれぞれハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基又はハロアルコキシ基を意味し、ただしR₁、R₂、R₃及びR₄のうち1〜3個は酸素原子又はα炭素原子が3級炭素原子である基であつてもよく、R₁及びR₃が共にハロゲン原子であることはないものとし、ハロアルキル基及びハロアルコキシ基の場合はハロゲン原子とフェニル核の間には少なくとも炭素原子が2個存在するものとし、R₅は酸素原子又はハロゲン原子を意味し、nは1.00以下の整数を示す〕で表わされるフェニレンオキシド重合物をオ三級アミン触媒の存在下に多イソシアネート化合物と反応させ、フェニレンオキシド重合物同志をウレタン結合を介して結合させる

特開昭50-129698(7)

ことを特徴とする、分子鎖の延長された熱可塑性改質ポリフエニレンオキシドの製造法。』

出願人 三菱瓦斯化学株式会社
代理人 弁理士 小林 正 雄